

Compte rendu scientifique 2005-2006  
Etude du transfert de la chlordecone entre le sol et la plante

Henri Calba\*, Marc Lebrun\*\*, Raphael Achard\*\*\* ; département PERSYST-CIRAD

\* UPR-78 Montpellier, \*\* UPR 24 Montpellier, \*\*\* UPR 26 Martinique

## Introduction

La chlordecone ( $C_{10}Cl_{10}O$ ) est la molécule active d'un insecticide, le Curlone, utilisé sur bananeraie jusqu'en 1993 en Martinique et en Guadeloupe. On estime qu'elle peut persister plusieurs dizaines d'années dans les sols en demeurant fortement fixé aux colloïdes. La monographie FAO (1984) cite une étude réalisée en Caroline de Nord; au bout de 8 ans, la diminution de la teneur en Chlordecone n'était pas significative. Une contamination des productions de tubercules cultivés sur les sols pollués par le chlordecone a été mise en évidence en Martinique (DSDS 2002). Les premières études réalisées par le Cirad en Martinique, sous forme d'enquête, ont confirmé le transfert de la chlordecone vers les tubercules. Des résultats préliminaires montraient que la relation entre le transfert et la contamination n'était pas suffisamment étroite pour préconiser un seuil de risque de contamination. Les facteurs intervenant seraient la nature du sol, la variabilité intra parcellaire, l'espèce ou la variété cultivée.

L'analyse bibliographique fait état de nombreux travaux de recherche sur le prélèvement par la plante des molécules organiques persistantes. Les travaux de Topp et al. (1986) montrent que les quantités de chlordecone accumulé dans l'orge sont négligeables. Ces résultats indiquent un faible lien entre l'accumulation et le Koc, et une corrélation positive entre accumulation et lipophilicité Kow. Les travaux sur les PCB montrent une forte sélectivité des espèces végétales (travaux sur radis, carottes, betteraves, pommes de terre...) vis-à-vis du prélèvement des polluants organiques (Lichtenstein, 1959 ; 1960 ; Lichtenstein et Schultz, 1960 ; Litenstein et al., 1965). Des recherches plus récentes ont étudié l'accumulation/translocation du chlordan, p,p'-DDE, DDT, issus d'apports anciens (Mattina et al., 2000 ; White, 2001 ; Lunney et al., 2004). La voie du prélèvement racinaire a été démontré pour d'autres polluants organiques persistants (POPs), HAPs (Edwards et al, 1982 ; Wild et Jones, 1992 ; Fismes et al., 2002), PCBs (Webber et al., 1994). Il ressort de l'ensemble des travaux une forte sélectivité des espèces végétales. L'étude de l'accumulation du chlordan sur 12 espèces végétales (Matina et al., 2000), montre après 40 ans de présence dans le sol que la capacité au prélèvement et à la bioaccumulation dans les différents tissus est différente d'une espèce à l'autre. Certaines espèces accumulent majoritairement dans les racines (carotte), d'autres dans les feuilles (laitue) ou les fruits (courgette). Certaines cucurbitacées ont la faculté de permettre une translocation importante de PCB entre les parties végétatives et les fruits. Les travaux de Campanella et Paul (2000) montre la présence de molécules dans la rhizosphère de Cucurbita pepo capables de se lier au 2,3,7,8-TCDD.

Les mécanismes impliqués dans le transfert de la chlordecone n'ont en revanche pas été étudiés jusqu'à présent.

L'objectif général de ce travail était de poursuivre les travaux sur la physiologie de l'absorption de la chlordecone par les plantes et sur les mécanismes de sorption/désorption de cette molécule dans les sols. En 2005, l'objectif était de tester un dispositif spécifique de culture pour l'analyse de la dynamique de la molécule entre le sol et de trouver une méthode d'analyse rapide de la molécule dans des racines de carotte à l'aide de la CG-SM et la SPME. En 2006, l'objectif était

d'étudier les cinétiques de transfert sol-plante sur carotte et melon ainsi que d'affiner et valider les résultats obtenus par CG-SM et la SPME à l'aide d'un étalon interne marqué au  $^{13}\text{C}$ .

### Matériels et méthodes

Les sols :

Les sols présentés dans le tableau 1 ont été prélevés en Martinique. Ils présentent des teneurs variables en chlordécone de  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$  à  $11.5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Le premier sol, coco, avait un niveau supposé de chlordécone très faible, il a été utilisé dans la première expérience d'enrichissement du sol en chlordécone.

Tableau 1 : Teneurs en chlordecone, pH et carbone, des sols analysés en 2005 et 2006

Parcelle	Prélevé le	Profondeur	Type de sol	Chlordécone (mg/kg sol sec)	pH	C %
Coco	02/05/2005	0 - 30 cm	Sol bun rouille à halloysite	nd	5.71	1.64
Ponterre haut	29/01/2004	0 - 30 cm	Sol bun rouille à halloysite	0.60	4.86	1.45
Pouzzolane	01/04/2004	0 - 30 cm	Andosol sur cendre et ponce	0.74	5.73	3.51
Rivière noire P 13	01/04/2004	0 - 30 cm	Andosol sur cendre et ponce	5.50	5.36	3.65
AND38bel	nc	0 - 30 cm	Andosol sur cendre et ponce	3.6	5.45	4.29
AND30Lgch	nc	0 - 30 cm	Andosol sur cendre et ponce	11.5	5.49	5.35
BR21Mb2	nc	0 - 30 cm	Sol bun rouille à halloysite	1.4	5.73	1.34

### Dispositif de culture

Le dispositif de culture a été adapté à partir des travaux de Kuchenbuch et Jung par Guivarch et al. (1999), Calba et al. (2004). Il consistait à produire un mat racinaire qui était mis en contact avec une fine lamelle de sol (3 mm) à travers une toile à bluter. La maille de la toile, 0.5, 30 ou 50 $\mu\text{m}$ , a été choisie en fonction du protocole expérimental. Une bande de papier filtre placée sous la lamelle de sol permettait d'alimenter la plante par effet mèche à partir d'une solution nutritive de composition connue.

Les graines étaient placées sur la toile du dispositif à raison de 50 graines de carotte par pot ou 3 graines de melon. Les pots de culture étaient placés sur du papier filtre humidifié par effet mèche et mis à germer à une température de  $27^\circ\text{C}$ . Après la germination, les plantules étaient cultivées 2 semaines sur une solution nutritive contenant  $50 \mu\text{M NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $200 \mu\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $200 \mu\text{M KNO}_3$ ,  $100 \mu\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $100 \mu\text{M MgSO}_4$ ,  $200 \mu\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  $16 \mu\text{M H}_3\text{BO}_4$ ,  $15 \mu\text{M MnSO}_4$ ,  $10 \mu\text{M FeEDTA}$ ,  $0.16 \mu\text{M CuSO}_4$  et  $0.058 \mu\text{M (NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Les plantules étaient mises en culture dans une chambre régulée avec un photopériodisme de 16/8 h, une intensité lumineuse de  $550 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  de photons entre 400 et 700 nm, une température de  $26/20^\circ\text{C}$  et une humidité relative de 75/80%. Le mat racinaire (épaisseur 2-3 mm) se développait à la surface de la toile à bluter.

Des échantillons d'environ 4g de sol de Martinique étaient placés dans des cavités du dispositif de 3.8 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, puis humidifiés et disposés au-dessus de bacs de solutions nutritives. Les solutions nutritives contenaient des concentrations en  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{Cl}^-$  variables en fonction du protocole expérimental choisi, l'azote apporté sous forme ammoniacale induisant une acidification de la rhizosphère durant la culture. Les deux parties du

## Projet Fédérateur Grenat 2005-2006

dispositif étaient mises en contact. Le sol et les plantes étaient séparés et récoltés après des temps de contact définis par le protocole expérimental.

### Protocoles expérimentaux

2005 - Faisabilité de l'analyse du transfert sol-racine de la chlordécone à l'aide du dispositif de culture. Les traitements appliqués au sol de coco consistaient en des doses d'apport de chlordécone de 5, 10, 20, 50 mg kg<sup>-1</sup> de sol. Le dispositif de culture était monté avec des toiles à bluter de 0,5, 30 et 50 µm. Pour les sols de Ponterre haut et Pouzzolane, une dose de chlordécone de 5 mg kg<sup>-1</sup> de sol était ajoutée. Le sol de Rivière noire était analysé sans ajout de chlordécone. Pour ces 3 sols, le dispositif était monté avec une toile à bluter de 50 µm. La culture sur le sol a été menée pendant 16 jours avec une solution de composition : KCl 250 µM, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 250 µM, KNO<sub>3</sub> 500 µM. A la fin de la culture les racines ont été essuyées sur papier filtre, pesées et congelées pour analyse.

2006 - Analyse de la cinétique de transfert sol-plante. Pour la culture de carotte, les temps de contact entre le mat racinaire et les sols étaient, 6, 13 et 20 jours. La composition de la solution de culture était KCl 250 µM, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 250 µM, KNO<sub>3</sub> 500 µM. Un traitement (durée 20 jours) avait une composition différente, KCl 750 µM, NH<sub>4</sub>Cl 750 µM, qui permettait une acidification de la rhizosphère. Pour la culture de melon, la durée était de 20 jours avec la solution de culture, KCl 250 µM, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 250 µM, KNO<sub>3</sub> 500 µM non acidifiante. Les racines ainsi que les parties aériennes des plantes ont été récoltées, pesées et congelées pour analyse.

- Analyse sur un extrait de sol. Le sol était agité 2 heures avec une solution de NaOH 0.1N dans un rapport 1:25. Le mélange était centrifugé à 15000g 15min. Deux protocoles ont été utilisés pour évaluer l'influence de la matrice sur l'étalon marqué au C<sup>13</sup>. Dans le protocole (1), 2 ml d'une solution étalon était ajoutée au surnageant après centrifugation. Dans le protocole (2), le marqueur était ajouté directement dans le mélange sol-soude. La mesure était réalisée sur le surnageant après neutralisation par HCl 1N et 0.1N (solution 1a et 2). Une partie aliquote de la solution 1a était ensuite acidifiée à pH 2 avec HCl 1N pour flocculer la matière organique, laissée au repos une nuit, puis centrifugée. Le surnageant était analysé après neutralisation par NaOH 1N et 0.1N (solution 1b).

2005-2006 - Analyse CG-SM et la SPME. L'objectif de cette étude était de trouver une méthode rapide et fiable de dosage, permettant une évaluation rapide des teneurs en chlordécone. L'idée de départ était d'utiliser la SPME (Solid Phase Micro Extraction) comme alternative aux techniques de dosages actuelles à bases d'extractions purifications particulièrement longues à mettre en œuvre. En effet c'est le parallèle avec les extractions liquide-liquide, à base de solvants, des composés aromatiques où la SPME c'est avérée un outil intéressant et très efficace d'investigation qui est à l'origine de cette initiative.

Nous nous sommes alors intéressés uniquement au mode immersion de la technique de piégeage, la molécule ayant un point d'ébullition proche des 300°C. Dans cette optique, trois types de fibres ont été testés PDMS, Polyacrylate et PDMS/DVB. Cette dernière fibre s'est avérée avoir le plus d'affinité avec la chlordécone, permettant une extraction dix fois plus importante.

Température et temps de piégeage ont été testés et les conditions de 30mn de piégeage et 60°C ont été retenues.

Dans ces conditions le programme d'élution en chromatographie en phase gazeuse a été optimisé sur colonne HP5 MSI (J&W) ainsi que les paramètres d'acquisition et quantification en spectrométrie de masse (mode SIM).

## Projet Fédérateur Grenat 2005-2006

L'échantillon était simplement broyé dans l'eau à 12000 trs/mn à l'aide d'un ultra turax pour permettre pour faciliter le transfert de la molécule et son équilibre dans la phase aqueuse.

Deux techniques de dosages ont été développées :

Dans un premier temps, la technique des ajouts dosés a été évaluée avec des résultats encourageants de faisabilité (détection rapide). Elle a montré une instabilité liée très certainement aux phénomènes d'adsorption très intenses, caractéristique particulièrement gênante de cette molécule. Cette technique ou un étalonnage externe ont donné de très bons résultats sur les analyses d'eau seule.

Dans un deuxième temps, pour palier aux très forts effets matrice, l'idée d'incorporer à l'échantillon un étalon de chlordecone marquée au  $^{13}\text{C}$  (les isotopes du Chlore et de l'oxygène étant trop instables) a permis de s'en affranchir ainsi que de réduire considérablement les erreurs induites par les manipulations et les différents prélèvements. 8  $^{13}\text{C}$  ont été introduits dans la molécule permettant le dosage en se basant sur les rapports isotopiques entre molécule marquée et non marquée.

Cette méthode peut être considérée comme étant simple à mettre en oeuvre et très rapide, car le temps global de préparation et d'analyse de l'échantillon est inférieur à 1 heure.

### Résultats, discussion

Développement de la méthode de dosage par SPME et rapport isotopiques

Les courbes de calibration obtenues sur des solutions étalon s'échelonnant de 0 à 400ppb ont des coefficients de régression linéaires supérieurs à 0.99. L'ensemble de ces résultats ainsi que les coefficients de variation obtenus proches de 1 montrent la précision et la fiabilité de la méthode.

Appliquée à des échantillons de patate douce la reproductibilité reste d'un très bon niveau inférieur à 5% alors qu'elle se détériore avec les échantillons de terre. En fait, au vu des résultats bruts, on se rend compte que deux groupes de valeurs similaires sont associées au même échantillon expliquant la valeur du coefficient de variation (coefficients inter groupe de 6.58%) et donc que c'est l'échantillonnage qui est en cause plus que la technique de dosage.

Tableau 5: Reproductibilité et linéarité de la méthode de dosage

Rapport ionique	Coefficient de régression linéaire $R^2$	CV% Etalon	CV% Patate douce	CV% Terre
"270/279	0.9997	0.90	3.63	14.27
"270/280	0.9995	0.79	4.25	14.91
"272/279	0.9995	1.07	3.08	14.14
"272/280	0.9996	0.76	3.79	14.79
"270/(279+280)	0.9997	0.81	3.95	14.61

## Projet Fédérateur Grenat 2005-2006

En 2005, les analyses ont été réalisées partiellement en raison du résultat même de l'étude. Les doses d'apport avaient été choisies avec pour hypothèse une faible mobilité de la molécule liée à son hydrophobicité et à sa rétention par le sol.

Tableau 2 : teneurs en chlordécone dans les racines de carotte, quantités de chlordécone prélevées dans les sols en fonction des traitements et de la maille de la toile à bluter.

Sols	Teneurs en chlordécone		Maille toile	Teneurs dans la racine		Quantités prélevées par rapport au sol		
	initiales	ajoutées		moyenne	écart	moyenne	écart	fraction extraite
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>		µg kg <sup>-1</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	% sol <sup>-1</sup>
Coco	0	0	50	57.6	31.7	56.8	34.7	-
Coco	0	5	50	181.1	158.0	168.4	163.6	3.4
Coco	0	50	50	5464.5	nd	5136.6	nd	10.3
Coco	0	5	30	1174.3	277.0	714.6	103.8	14.3
Coco	0	10	30	2687.7	225.5	1706.3	102.3	17.1
Coco	0	5	0.5	1318.7	215.0	995.7	131.5	19.9
Coco	0	10	0.5	2534.3	487.0	1566.5	150.2	15.7
Ponterre	0.6	0	50	129.0	135.5	81.5	33.7	13.6
Ponterre	0.6	5	50	207.8	16.6	212.6	33.1	3.8
Pouzzolane	0.74	0	50	86.0	25.0	74.4	37.5	10.1
Pouzzolane	0.74	5	50	440.9		363.7	nd	6.3
Rivière	5.5	0	50	3482.3	2811.2	1052.9	580.3	19.1

Le tableau 2 montre que les doses d'apport supérieures à 10 mg kg<sup>-1</sup> de sol (ppm) avaient pour conséquences des teneurs très élevées en chlordécone dans les racines, ce qui compliquaient inutilement l'analyse (saturation des fibres, dilution très importantes). Les résultats mentionnés dans le tableau 2 montrent que les dispositifs montés avec les toiles 0.5 et 30µm prélèvent des quantités de chlordécone similaires. Ces quantités sont supérieures à celles obtenues en utilisant le dispositif monté avec la toile 50µm. De fait, les résultats obtenus sur les autres sols en utilisant une maille de 50µm peuvent être sous estimés. L'explication d'un tel résultat peut résulter du fait que les poils absorbant des racines de carotte passent à travers les mailles de la toile 50µm et ne passent pas (ou peu) dans les mailles de diamètre inférieur. A la récolte, le sol dans les dispositifs montés avec la toile 50µm adhère fortement à la toile, ce qui n'était pas le cas avec les autres mailles. L'hypothèse formulée est que la chlordécone était prélevée préférentiellement au niveau des poils adsorbant directement en contact avec le sol et demeurait dans la fraction sol à la séparation des deux parties du dispositif monté avec la toile 50µ. Pour prendre en compte cette hypothèse, le dispositif utilisé en 2006 a été monté avec une toile de 30µm. De plus, les résultats montrent que la molécule diffuse dans la solution du sol, aucune différence n'est observée entre les toiles 0.5 et 30µm. Nous avons observé, à l'occasion de travaux sur l'aluminium, que la pollution des racines par le sol diminue avec la maille de la toile, elle est très faible pour la maille 0.5µm. La pollution des racines était nulle avec une toile de 0.2µm non disponible dans le commerce actuellement. On observe que le taux de prélèvement dans les sols sans ajout de chlordécone varie de 10.1% pour Pouzzolane à 19.1% pour Rivière Noire avec toutefois une

## Projet Fédérateur Grenat 2005-2006

hétérogénéité des résultats importante pour ce dernier sol. Avec apport de chlordécone le taux de prélèvement n'excède pas 20%.

En 2006, l'amélioration des conditions de culture et d'analyse a permis d'obtenir de meilleurs résultats. Le tableau 3 montre que le prélèvement de chlordécone par la plante est très faible la première semaine de culture, augmente en semaine 2, et évolue très peu entre les semaines de culture 2 et 3. Notons, que le problème éventuel de pollution par le sol ne semble pas se poser si on analyse les résultats obtenus en semaine 1.

Le taux de chlordécone prélevé du sol par le melon en semaine 3 est identique à celui de la carotte.

Tableau 3 : Masses de racines produites, teneurs en chlordécone et pour cent de prélèvement dans les sols, pour les différents traitements.

Sols	Temps de contact	Plante	Forme de N	pH	poids des racines	chlordécone dans les racines			
	jours			fin de culture	g poids frais	prélèvement µg par pot	teneurs µg kg <sup>-1</sup>	écarts µg kg <sup>-1</sup>	% du sol
AND38belf	6	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	5.3	1.28	0.0017	1.3	0.2	0.01
AND30Lgch	6	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	5.7	1.39	0.0020	1.4	0.2	0.005
BR21Mb2	6	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.0	1.51	0.0023	1.5	0.2	0.04
AND38belf	13	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.1	1.52	1.4	917	170	10.0
AND30Lgch	13	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.0	1.92	2.8	1456	117	6.4
BR21Mb2	13	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.1	2.17	1.7	796	37	32.3
AND38belf	20	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	5.9	2.40	1.6	654.9	104	11.4
AND30Lgch	20	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	5.8	2.69	2.9	1090.2	230.7	6.7
BR21Mb2	20	carotte	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.0	2.53	1.7	717.7	204	32.1
AND38belf	20	carotte	NH <sub>4</sub>	5.2	0.95	3.4	3456	1994	25.0
AND30Lgch	20	carotte	NH <sub>4</sub>	5.4	1.13	3.3	2942	263	7.5
BR21Mb2	20	carotte	NH <sub>4</sub>	5.0	1.96	1.7	851	330	31.1
AND38belf	20	melon	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.2	1.64	1.4	888	231	10.5
AND30Lgch	20	melon	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	5.9	1.70	2.8	1648	135	6.4
BR21Mb2	20	melon	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	6.2	1.54	2.0	1296	299	37.7

Le protocole expérimental ne permet pas d'interpréter ce qui pourrait constituer un temps de latence durant les premiers jours de culture. Des expériences d'incubation sol-chlordécone seraient nécessaires pour préciser son origine, modification des liaisons chlordécone-sol liée à l'humidification du sol, interaction sol-racine, limite de sensibilité de la méthode d'analyse. On observe toutefois que les quantités de chlordécone prélevé par la carotte et le melon, après 3 semaines de culture, sont plus importantes pour le sol brun rouille; Elles atteignent 30% du stock de chlordécone mesuré dans le sol pour la carotte, 37.7% pour le melon. On observe que les teneurs de chlordécone dans les racines de melon sont supérieures de 50% à celles des racines de carotte. Pour les andosols, les résultats obtenus sont comparables à ceux de la première expérience, entre 6 et 11% du stock de chlordécone est prélevé par les racines en 2 semaines. En valeur absolue, le prélèvement de chlordécone est plus important pour l'andosol AND30Lgch, mais la fraction prélevée est plus faible que celle du sol brun rouille. Les pourcentages de chlordécone prélevé par les racines montrent la grande affinité de la molécule pour celles-ci ainsi que la biodisponibilité élevée de la chlordécone. La différence de biodisponibilité entre les sols apparaît conforme aux premiers résultats d'enquête sur les sols de Martinique. Seule l'importance du transfert sol-racine surprend, principalement dans le sol brun acide ou 1/3 de la chlordécone peut être rapidement mobilisée. Le facteur limitant le prélèvement semble être la quantité biodisponible, la racine pouvant accumuler des quantités importantes (voir table 2).

## Projet Fédérateur Grenat 2005-2006

L'analyse des parties aériennes montre que la translocation de la molécule est très faible pendant le temps de culture, les résultats étant proche de zéro. La forte teneur en fibre des parties aériennes diminue la sensibilité de la mesure. Ces résultats restent à affiner en prenant en compte l'effet de matrice sur le traceur isotopique.

Les analyses mentionnées en rouge et italique dans le tableau ont été réalisées sur des racines nécrosées par le traitement  $\text{NH}_4$ . Le traitement utilisant une solution nutritive acidifiante permet de maintenir un pH rhizosphérique plus faible. Ceci ne modifie pas le niveau de prélèvement de la chlordécone dans 2 sols. L'interprétation du résultat demeure difficile en l'absence de croissance normale du végétal. Toutefois, malgré un système racinaire fortement diminué et nécrosé, le taux de prélèvement de chlordécone atteint 25% pour l'andosol AND38belf dans le traitement  $\text{NH}_4$ . Ce taux est supérieur à celui observé lorsque le pH de la rhizosphère augmente (traitement  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ). Cette expérience mériterait d'être reproduite avec d'autres espèces végétales, résistantes à l'acidité ou acidifiantes. L'influence de l'intégrité de la cellule sur sa capacité à fixer la chlordécone ne peut être exclue. De plus, les résultats obtenus sur ce sol soulèvent le problème de la relation bio disponibilité et fonctionnement de la racine.

Tableau 4 : teneurs en chlordécone dans les sols mesurées par différentes méthodes : total, extrait  $\text{NaOH}$  0.1N avec ajout du marqueur dans l'extrait (1) ou dans le mélange sol-soude (2). L'analyse est réalisée sur l'extrait neutralisé (1a et 2), sur le surnageant après précipitation de la matière organique à pH 2 et ajustement du pH à la neutralité (1b).

Sols/Traitements	teneur en	extrait $\text{NaOH}$	surnageant	marqueur		
	chlordecone	puis ajout	après	ajouté au sol	PH	C
	total	du marqueur (1a)	acidification (1b)	avant extraction (2)		total
	$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$		%
AND30Lgch	11.5	3.7	3.9	3.8	5.49	5.35
AND38belf	3.6	2.7	2.6	2.8	5.45	4.29
AND39RivN	7.2	3.2	3.5	3.6	5.23	3.60
AND35Pz	0.7	1.1	1.8	1.4	5.62	3.28
BR21Mb2	1.4	1.6	1.8	1.8	5.73	1.34

L'équilibre de l'étalon marqué avec la chlordecone se réalise dans les conditions opératoires choisies avec un pool dans lequel la molécule diffuse pendant le temps du contact sol-réactif (2) ou matière organique-réactif (1a et 1b). Les données du tableau 4 montrent que la présence de la matrice sol (méthode 2) ou des matières organiques précipitées à pH 2 (comparaison des méthodes 1a/1b) influent peu sur les résultats analytiques sauf dans le cas du sol AND35Pz. L'analyse des résultats montre que la fraction de la chlordécone totale extraite varie en fonction des sols. Elle est supérieure à 100% dans 2 situations, BR21Mb2 et AND 35Pz. Pour ce dernier sol, l'augmentation du résultat en présence de la matrice sol ou après floculation est remarquable. Les données actuelles ne permettent pas d'en définir les raisons, surestimation par cpg-spme liée à une adsorption de l'étalon sur le sol ou sur les matières organique extraites, sous estimation du chlordecone total extrait par solvant. On observe également que la fraction la plus faible extraite, environ 1/3, correspond au sol AND30Lgch, dont la teneur en carbone organique est la plus élevée. L'analyse à l'aide du dispositif de culture montre que la fraction biodisponible pour ce sol est également la plus faible <10%. Comparativement, le sol AND38belf, dont le taux de carbone est supérieur à 4%, libère plus de 50% de chlordecone en présence de soude 0.1N. Surprenant, c'est ce même sol qui libère 25% de chlordecone dans le traitement  $\text{NH}_4$ . Les fractions extraites pour les 3 sols  $\text{BR21Mb2} > \text{AND38belf} > \text{AND30Lgch}$  se classent dans le même ordre que les fractions de chlordecone du sol extraites par la plante. Par contre, les quantités extraites sur

AND30Lgch > BR21Mb2 montrent que le réactif NaOH 0.1N extrait une fraction de chlordecone plus grande que celle prélevée par la racine dans le dispositif de culture.

### Conclusion, perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre du projet fédérateur Grenat ont permis de mettre au point une méthode d'analyse de la dynamique de la chlordécone entre le sol et des plantes tests, carotte et melon, à l'aide d'un dispositif de culture. Ils ont permis également la mise au point d'une méthode d'analyse de la molécule chlordécone par cpg-spme à l'aide d'un étalon marqué au  $^{13}\text{C}$ . La technique de dosage « SPME/rapports isotopiques » est un outil opérationnel intéressant dans les gammes de mesures testées. Elle peut encore certainement être affinée en améliorant deux points essentiels qui sont l'échantillonnage et les ions impliqués lors de la fragmentation en spectrométrie de masse. Elle a permis de remettre en perspective les notions de quantités extractibles, extraites et disponibles.

Les résultats obtenus en culture et par la technique cpg-spme montrent que la molécule diffuse en solution et peut être adsorbée aussi bien au niveau de la racine que d'une fibre spécifique (spme).

La diffusion entre le sol et la racine est fonction du type de sol, de la quantité de chlordécone du sol rapidement disponible.

Les résultats importants obtenus sont la vérification de la grande affinité des racines des plantes tests, carotte et melon, pour la molécule ainsi que la rapidité et l'importance des quantités prélevées par la plante au niveau du système racinaire. Selon le sol, une proportion plus ou moins importante de chlordécone est susceptible d'être prélevée au contact des racines des plantes tests cultivées. Le risque de transfert de la chlordécone dans la plante dépend non seulement de sa teneur dans le sol mais également de sa biodisponibilité, de sa fixation au niveau du système racinaire et de sa translocation dans la plante.

Les analyses réalisées sur des extraits de sol par la soude 0.1N montre l'existence d'un pool extractible dont les propriétés mériteraient être étudiées, cinétique de diffusion de l'isotope, relation méthode d'extraction et biodisponibilité, nature et rôle de la matière organique. L'intérêt serait la mise en place d'un test simple d'évaluation de la potentialité du sol à libérer la molécule en présence d'une plante.

Les perspectives de travail concernent tout d'abord l'étude de la biodisponibilité de la chlordécone. La fraction bio disponible apparaît importante dans le sol brun rouille, plus faible dans les andosols. La capacité des racines de carotte et de melon à prélever cette molécule permet l'utilisation du dispositif de culture en présence de sols peu chargés en chlordécone. L'influence des espèces sur le prélèvement de la molécule, mais également sur la modification de la rhizosphère, constitue un objet de recherche. Dans ce cas, le dispositif devra évoluer pour permettre l'étude de plantes dont la culture n'est pas réalisable actuellement.

Quelques questions peuvent être posées à la vue de ces résultats : Quel est le risque potentiel lié à la fraction non bio disponible, évaluée ici à l'aide d'un test biologique en temps court, et à son évolution ? Quelle est l'importance de la nature du complexe matière organique-sol (et sa modification par des processus biotiques ou abiotiques) sur la biodisponibilité de la chlordécone ? Quel est le rôle des autres organismes vivants du sol dans le turn-over de cette molécule ?